

(10) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 674 528**
(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **92 03626**

(51) Int Cl : C 08 G 65/32, 77/46; C 07 G 3/00; C 08 B 37/00

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 24.03.92.

(30) Priorité : 26.03.91 US 675220.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 02.10.92 Bulletin 92/40.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentées :

(71) Demandeur(s) : SANDOZ (S.A.) — CH.

(72) Inventeur(s) : Casciani Robert V., Lédal Parfait J.-M.
et McCraw Gregory L.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Sandoz Hünigues s.a.

(54) Procédé pour la préparation de polyoxyalkylène-carboxylates ou d'alkylpolyglucoside-carboxylates.

(57) L'invention décrit un procédé pour la préparation d'un
carboxylate choisi parmi des carboxylates de
polyoxyalkylène-siloxanes, polyoxyalkylène-amines, alkyl-
polyoxyalkylènes, polymères séquencés polyoxyalkylène,
alkylamide-polyoxyalkylènes et alkylpolyglucosides, com-
prenant la mise en réaction de 1 mole d'un composé conte-
nant un groupe hydroxy primaire, choisi parmi des
polyoxyalkylène-siloxanes, polyoxyalkylène-amines, alkyl-
polyoxyalkylènes, polymères séquencés polyoxyalkylène,
alkylamide-polyoxyalkylènes et alkylpolyglucosides, avec
au moins une quantité équimolaire d'un oxydant halogéné
organique ou minéral, en présence d'une base faible et
d'une quantité catalytique d'un N-oxyde à empêchement
stérique.

FR 2 674 528 - A1



BEST AVAILABLE COPY

2674528

1

La présente invention concerne un procédé amélioré pour la préparation de carboxylates de polyoxyalkylène-siloxanes et -aminos, d'alkylpolyoxyalkylènes, de polymères séquencés polyoxyalkylène, d'alkylamide-polyoxyalkylènes et
5 d'alkylpolyglucosides, comprenant la soumission à une oxydation ménagée d'un polyoxyalkylène-siloxane ou d'une polyoxyalkylène-amine, d'un alkylpolyoxyalkylène, d'un polymère séquencé polyoxyalkylène, d'un alkylamide-polyoxyalkylène ou
10 d'un alkylpolyglucoside, contenant des groupes hydroxy primaires. L'invention concerne également certains des carboxylates préparés par le procédé amélioré, en tant que nouveaux composés.

Pendant les 50 dernières années, de nombreux agents tensioactifs et produits chimiques de spécialités, contenant
15 des groupements polyoxyalkylène, ont été mis au point pour l'application industrielle [voir par exemple M.J. Shick, *Nonionic Surfactants* (tensioactifs non ioniques), 1967, Marcel Dekker]. Ces produits sont en général largement utilisés en tant qu'émulsifiants, dispersants, lubrifiants,
20 détergents, agents antistatiques, solubilisants ou épaississants, dans des industries telles que celles des produits cosmétiques et de soin personnel, des produits d'entretien ménagers, du textile, du papier, des revêtements et de l'extraction de ressources.

2674528

- 2 -

Plus précisément, les agents tensioactifs contenant des silicones prennent de plus en plus d'importance dans l'industrie des cosmétiques. La catégorie principale de ces composés est constituée d'un squelette polydiméthylsiloxane auquel des polyéthers ont été greffés par une réaction d'hydrosilylation. L'autre catégorie est constituée de copolymères séquencés ABA de polyoxyalkylène (A) et de polydiméthylsiloxane (B).

Les polyoxyalkylène-amines sont d'une grande importance dans l'industrie de polymérisation en émulsion et dans les industries ayant trait aux fibres, dans lesquelles la maîtrise statique est importante. Les ramifications polyoxyalkylène sont composées de polymères d'oxyde d'éthylène ou de copolymères séquencés d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène.

En outre, des alkylpolyoxyalkylènes, des polymères séquencés polyoxyalkylène, des alkylamide-polyoxyalkylènes et des alkylpolyglucosides sont d'une grande importance dans l'industrie des détergents.

Potentiellement, tous les composés mentionnés plus haut pourraient être convertis en les dérivés carboxylés correspondants. Toutefois, seuls les alkyl- et aryl-polyoxyalkylène-carboxylates ont été commercialisés (par la synthèse d'éther de Williamson). Un certain nombre d'efforts de recherche ont été orientés vers la mise au point d'un procédé simple mais sélectif pour la préparation de carboxylates de polyoxyalkylène-siloxanes et -amines, alkylpolyoxyalkylènes, polymères séquencés polyoxyalkylènes, alkylamides polyoxyalkylènes et alkylpolyglucosides, sans succès notable.

J. Org. Chem., vol. 52, p. 2559-2562 (1987) décrit un procédé en deux phases (eau/solvant) pour l'oxydation d'alcools primaires en aldéhydes ou en acides carboxyliques au moyen de sels d'oxoammonium. En plus du fait que ce procédé utilise un catalyseur de transfert de phase, l'utilisation

2674528

- 3 -

d'un solvant, à savoir du chlorure de méthylène, entraîne des problèmes du point de vue de la production.

US-A-4 658 049 décrit certains composés siloxane carboxylés manifestant une excellente stabilité à la chaleur, composés qui sont utiles en tant qu'émulsifiants et modificateurs de surface pour matériaux inorganiques. On prépare les produits finals en soumettant un ester particulier et un composé siloxane particulier à une hydrosilylation, et en soumettant à une hydrolyse l'ester résultant.

US-A-3 560 544 décrit certains polymères polyoxyalkylène-siloxane à extrémités bloquées par un fragment triorganosiloxy, qui sont utiles en tant qu'agents mouillants, détergents et émulsifiants. Les produits finals sont préparés par addition d'un composé organosilicié particulier à un anhydride cyclique quelconque d'un acide carboxylique aliphatique, chauffage du mélange et récupération du produit final recherché.

Bien que chacune des références ci-dessus décrive un procédé approprié pour la préparation des produits finals recherchés, il existe encore un besoin pressant d'un procédé simple mais sélectif pour la préparation de carboxylates de polyoxyalkylène-siloxanes et -amines, alkylpolyoxyalkylènes, polymères séquencés polyoxyalkylène, alkylamide-polyoxyalkylènes et alkylpolyglucosides. A cette fin, un objet de la présente invention est de fournir un procédé amélioré pour la préparation desdits carboxylates, qui soit simple mais sélectif et intéressant du point de vue commercial.

Le but ci-dessus peut être atteint par la présente invention, qui comprend la mise en réaction de 1 mole d'un polyoxyalkylène-siloxane ou d'une polyoxyalkylène-amine, d'un alkylpolyoxyalkylène, d'un polymère séquencé polyoxyalkylène, d'un alkylamide-polyoxyalkylène ou d'un alkylpolyglucoside, contenant des groupes hydroxy primaires, avec au moins une quantité équimolaire d'un oxydant halogéné orga-

2674528

- 4 -

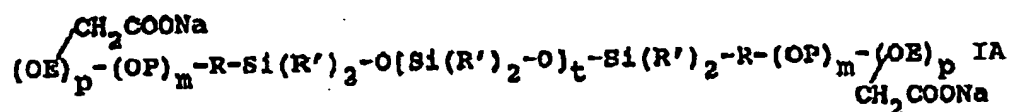
nique ou minéral, en présence d'une base faible et d'une quantité catalytique d'un N-oxyde à empêchement stérique, pour la production des carboxylates correspondants.

- 5 On notera que dans la description les mêmes symboles apparaissant deux fois ou plus dans la même formule sont définis indépendamment l'un de l'autre ou les uns des autres.

Tout groupe alkyle ou alkylène peut être à chaîne droite ou ramifiée, à moins d'indication contraire.

- 10 Dans les formules données ci-dessous, chaque symbole OE signifie un motif oxyde d'éthylène, et chaque symbole OP signifie un motif oxyde de propylène.

- 15 Les polyoxyalkylène-siloxane-carboxylates appropriés qui peuvent être préparés par le procédé de la présente invention comprennent les composés de formule IA:



dans laquelle

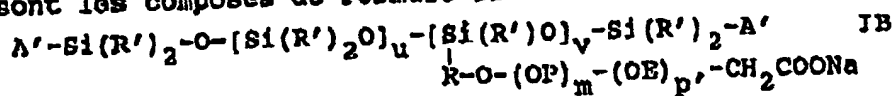
- 20 chaque radical R est indépendamment un groupe alkylène en $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$,
chaque radical R' est indépendamment un groupe alkyle en $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$, aryle ou benzyle;
chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100;
25 t est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 1 000; et
chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 1 à 100.
- 30 Dans la formule ci-dessus, les composés préférés sont ceux dans lesquels chaque radical R est un groupe alkylène en $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$, chaque radical R' est un groupe alkyle en $\text{C}_1 - \text{C}_6$ ou benzyle, chaque indice m va de 1 à 10 et t est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30. Les composés de formule
- 35 ci-dessus qui sont particulièrement préférés sont ceux dans

2674528

- 5 -

lesquels chaque radical R est un groupe alkylène en C₃-C₆, chaque radical R' est un groupe alkyle en C₁-C₄, chaque indice m est 0, 1 ou 2, et t est un nombre entier allant de 1 à 8.

- 5 D'autres polyoxyalkylène-siloxane-carboxylates appropriés sont les composés de formule IB:



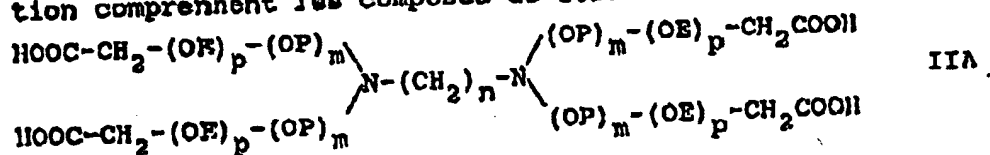
dans laquelle

- 10 R, chaque radical R' et m sont tels que définis plus haut à propos des composés de formule IA;
p' est un nombre entier allant de 1 à 200;
chaque radical Λ' a la même signification que R' défini plus haut ou est un groupe

- 15 $-\text{RO}-(\text{OP})_m-(\text{OE})_{p'}-\text{CH}_2\text{COONa}$
dans lequel R, m et p' sont tels que définis plus haut, et u + v est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 1 000.

- Parmi les composés de formule IB, on préfère les composés dans lesquels R est un groupe alkylène en C₃-C₁₀, chaque radical R' est un groupe alkyle en C₁-C₆ ou benzyle, m va de 1 à 10, p' va de 1 à 150, chaque radical Λ' est un groupe alkyle en C₁-C₆, et u + v est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 600. Les composés de formule IB qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R est un groupe alkylène en C₃-C₆, chaque radical R' est un groupe alkyle en C₁-C₄, m est 0, 1 ou 2, p' va de 1 à 100; chaque radical Λ' est un groupe alkyle en C₁-C₄, et u + v est un nombre entier allant de 10 à 300.

- Des polyoxyalkylène-amine-carboxylates appropriés qui peuvent être préparés par la procédé de la présente invention comprennent les composés de formule IIA:



- 35 dans laquelle

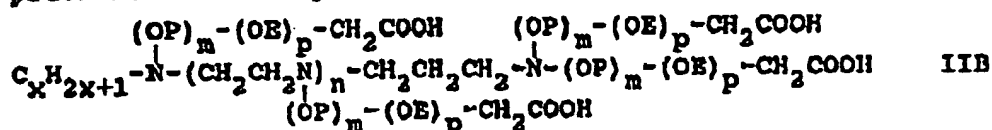
2674528

- 6 -

chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;
 n est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;
 et chaque indice p est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100.

- 5 Parmi les composés de formule IIA, les composés préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30, n est un nombre entier allant de 2 à 6 et chaque indice p est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 80. Les composés de formule IIA qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est un nombre entier allant de 1 à 25, n est un nombre entier allant de 2 à 4 et chaque indice p est un nombre entier allant de 1 à 60.

- 15 D'autres polyoxyalkylène-amine-carboxylates appropriés sont les composés de formule IIB;



dans laquelle

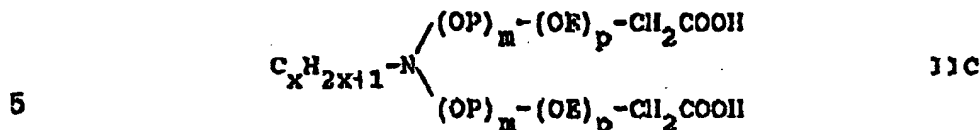
- 20 chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30;
 n est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;
 chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 30;
 et x est un nombre entier allant de 5 à 24.

- 25 Parmi les composés de formule IIB, les composés préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10, n est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 6, chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 10, et x est un nombre entier allant de 10 à 20. Les composés de formule IIB qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0 ou la somme des indices m est un nombre entier allant de 15 à 25, n est 0, 1 ou 2, la somme des indices p est un nombre entier allant de 10 à 20, et x est un nombre entier allant de 12 à 18.

2674528

- 7 -

Encore d'autres polyoxyalkylène-amino-carboxylates appropriés sont les composés de formule IIC:



5

dans laquelle

chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;

chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 40;

et x est un nombre entier allant de 6 à 24.

10

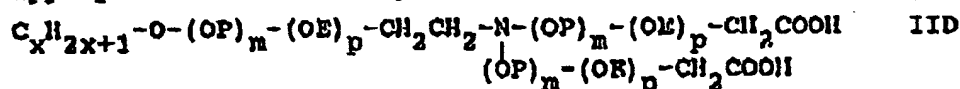
Parmi les composés de formule IIC, les composés préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10, chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 20, et x est un nombre entier allant de 6 à 18. Les composés de formule IIC qui sont par-

15

ticulièrement préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0, 1 ou 2, la somme des indices p est un nombre entier allant de 8 à 20, et x est un nombre entier allant de 12 à 18.

20

Encore d'autres polyoxyalkylène-amino-carboxylates appropriés sont les composés de formule IID:



dans laquelle

chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 20;

25

chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 40;

et x est un nombre entier allant de 6 à 20.

30

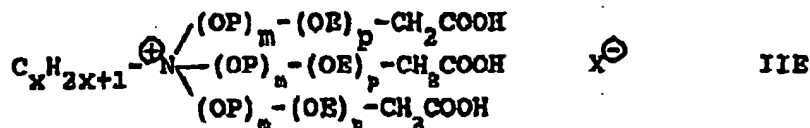
Parmi les composés de formule IID, les composés préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10, chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 20, et x est un nombre entier allant de 10 à 18. Les composés de formule IID qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0, 1 ou 2, chaque indice p est un nombre entier allant de 4 à 10, et x est un nombre entier allant de 10 à

35 14.

2674528

- 8 -

D'autres polyoxyalkylène-amine-carboxylates appropriés sont les composés de formule IIE:



5

dans laquelle

chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 40;

chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 20;

x est un nombre entier allant de 6 à 20;

10

et X^{\ominus} est un anion.

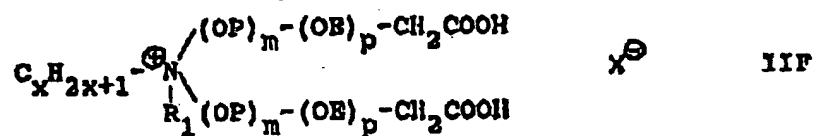
Parmi les composés de formule IIE, les composés préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 20, chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 10, x est un nombre entier

15

allant de 10 à 18, et X^{\ominus} est un anion halogénure, alkyl- (C_1-C_3) -sulfate ou phosphate. Les composés de formule IIE qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels chaque indice m est 0, la somme des indices p est 10, x est un nombre entier allant de 16 à 18 et X^{\ominus} est l'anion phosphata.

20

Encore d'autres polyoxyalkylène-amine-carboxylates appropriés sont les composés de formule IIF:



25

dans laquelle

R_1 est le groupe méthyle, éthyle ou benzyle;

chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 40;

chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à 20;

30

x est un nombre entier allant de 6 à 20;

et X^{\ominus} est un anion.

Parmi les composés de formule IIF, les composés préférés sont ceux dans lesquels R_1 est le groupe méthyle ou éthyle, chaque indice m est 0 ou un nombre entier allant de

35

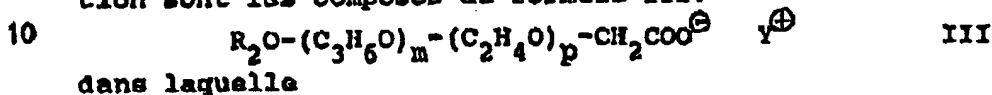
1 à 10, chaque indice p est un nombre entier allant de 3 à

2674528

- 9 -

10, x est un nombre entier allant de 10 à 18, et X^{\ominus} est un anion halogénure, alkyl(C_1-C_3)-sulfate ou phosphate. Les composés de formule IIF qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R_1 est le groupe méthyle, chaque indice m est 0, la somme des indices p est 13, x est un nombre entier allant de 12 à 14 et X^{\ominus} est l'anion chlorure.

Des alkylpolyoxyalkylène-carboxylates appropriés qui peuvent être préparés par le procédé de la présente invention sont les composés de formule III:



R_2 est un groupe alkyle ou alcényle en C_4-C_{22} à chaîne droite ou ramifiée, ou un groupe alkylphényle en C_7-C_{22} , ou un mélange de ceux-ci;

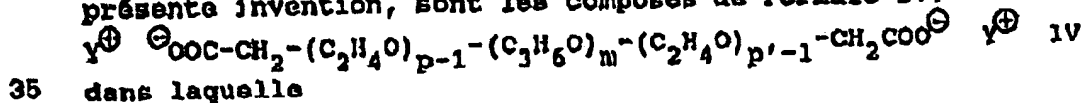
15 m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;

p est un nombre entier allant de 1 à 50; et

Y^{\oplus} est un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

Dans la formule ci-dessus, les composés préférés sont ceux dans lesquels R_2 est un groupe alkyle ou alcényle en C_4-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée ou alkylphényle en C_7-C_{18} ou un mélange de ceux-ci, m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 20, p est un nombre entier allant de 1 à 20, et Y^{\oplus} est un atome d'hydrogène, de sodium, de potassium ou de lithium. Les composés de formule ci-dessus qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R_2 est un groupe alkyle ou alcényle à chaîne droite ou ramifiée, ou alkylphényle, ayant de 10 à 18 atomes de carbone, ou un mélange de ceux-ci, m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10, p est un nombre entier allant de 1 à 10, et Y^{\oplus} est un atome d'hydrogène, de sodium ou de lithium.

Les carboxylates de polymères séquencés polyoxyalkylène appropriés, qui peuvent être préparés par le procédé de la présente invention, sont les composés de formule IV:



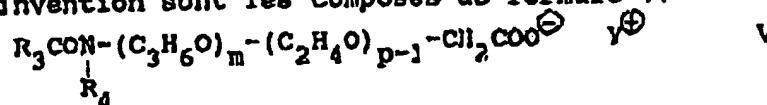
2674528

- 10 -

la somme $p+p'$ est un nombre entier allant de 1 à 400;
 m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 200;
 et chaque Y^{\oplus} est un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

Dans la formule ci-dessus, les composés préférés sont
 5 ceux dans lesquels la somme $p + p'$ est un nombre entier
 allant de 1 à 200, m est un nombre entier allant de 2 à 100,
 et chaque Y^{\oplus} est un atome d'hydrogène, de sodium ou de
 lithium. Les composés de formule ci-dessus qui sont particu-
 lièrement préférés sont ceux dans lesquels la somme $p + p'$
 10 est un nombre entier allant de 2 à 10, m est un nombre
 entier allant de 10 à 30, et chaque Y^{\oplus} est un atome d'hydro-
 gène ou de sodium.

Des alkylamide-polyoxyalkylène-carboxylates appro-
 priés qui peuvent être préparés par le procédé de la pré-
 sente invention sont les composés de formule VI:



dans laquelle

R_3 est un groupe alkyle ou alcényle en C_4-C_{30} à chaîne
 20 droite ou ramifiée, ou un mélange de ceux-ci;
 R_4 est H ou un fragment $-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_p-CH_2COO^{\ominus} Y^{\oplus}$
 m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;
 p est un nombre entier allant de 1 à 50; et
 Y^{\oplus} est un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

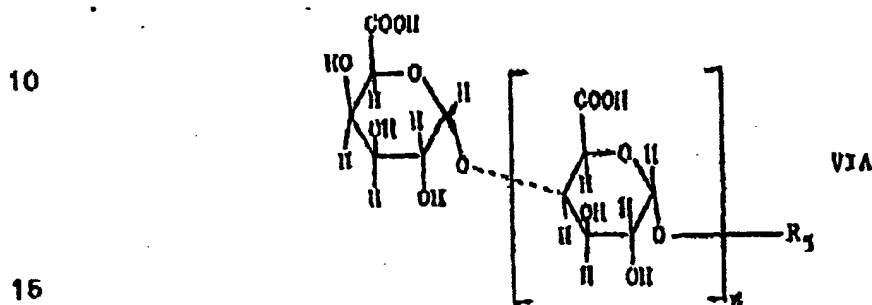
25 Dans la formule ci-dessus, les composés préférés sont
 ceux dans lesquels R_3 est un groupe alkyle ou alcényle en
 C_4-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée, ou un mélange de ceux-
 ci, R_4 est un atome d'hydrogène ou un fragment
 $-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_p-CH_2COO^{\ominus} Y^{\oplus}$,
 30 m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10, p est un
 nombre entier allant de 1 à 20, et Y^{\oplus} est un atome d'hydro-
 gène, de sodium ou de lithium. Les composés de formule ci-
 dessus qui sont particulièrement préférés sont ceux dans
 lesquels R_3 est un groupe alkyle ou alcényle en $C_{10}-C_{14}$ à
 35 chaîne droite ou ramifiée, ou un mélange de ceux-ci, R_4 est

2674528

- 11 -

un fragment $-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_p-CH_2COO^\ominus Y^\oplus$, la somme des indices m est 0, 1 ou 2, la somme des indices p est un nombre entier allant de 4 à 10, et Y^\oplus est un atome d'hydrogène ou de sodium.

- 5 Des alkylpolyglucoside-carboxylates appropriés, qui peuvent être préparés par le procédé de la présente invention, comprennent les composés de formule VIA:



dans laquelle

R_5 est un groupe n-alkyle en C_1-C_{25} ; et

z est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100.

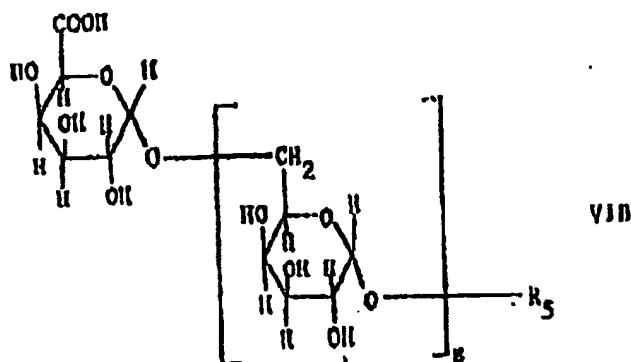
- 20 Parmi les composés de formule VIA, les composés préférés sont ceux dans lesquels R_5 est un groupe n-alkyle en C_1-C_{14} , et z est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30. Les composés de formule VIA qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R_5 est un groupe n-alkyle en C_1-C_8 ,
- 25 et z est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 15.

D'autres alkylpolyglucoside-carboxylates appropriés sont les composés de formule VJB:

2674528

- 12 -

6

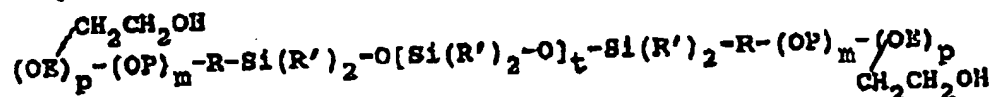


dans laquelle

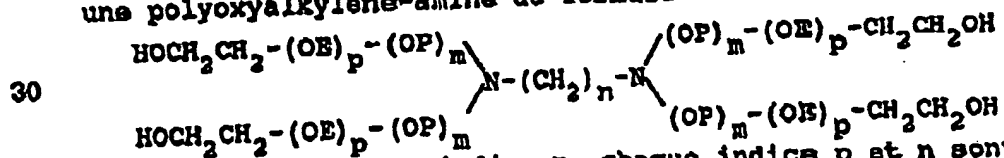
- 10 R_5 est un groupe n-alkyle en C_1-C_{25} , et z va de 0 à 100.

- 15 Parmi les composés de formule VIB, les composés préférés sont ceux dans lesquels R_5 est un groupe n-alkyle en C_4-C_{16} , et z va de 0 à 30. Les composés de formule VIB qui sont particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R_5 est un groupe n-alkyle en $C_{10}-C_{13}$, et z va de 0 à 15.

- 20 Selon le procédé de la présente invention, on prépare les carboxylates décrits plus haut en faisant réagir un composé polyoxyalkylène ou un alkylpolyglucoside, contenant des groupes hydroxy primaires, par exemple un polyoxy-alkylène-siloxane de formule



- 25 dans laquelle chaque radical R, chaque radical R', chaque indice m, chaque indice p et t sont tels que définis plus haut à propos des composés de formule IA, ou une polyoxyalkylène-amine de formule



- 30 dans laquelle chaque indice m, chaque indice p et n sont tels que définis plus haut à propos des composés de formule IIA, avec de 1 à 10 moles d'un oxydant halogéné organique ou minéral, en présence d'une base faible et d'une
- 35

2674528

- 13 -

quantité catalytique d'un composé de type N-oxyde à empêchement stérique, pour l'obtention des carboxylates désirés.

En ce qui concerne l'oxydant, tout oxydant halogéné organique ou minéral peut être utilisé dans le procédé de la présente invention. Les oxydants halogénés minéraux préférés sont les hypochlorites et hypobromites de métaux alcalins et alcalino-terreux, les bromites de métaux alcalins et le chlore gazeux, tandis que les oxydants halogénés organiques préférés sont l'acide trichloroisocyanurique, l'acide tribromoisocyanurique, des succinimides N-chlorés et N-bromés et le Nylon-66 chloré. Les oxydants minéraux halogénés particulièrement préférés sont les hypochlorites et bromites de métaux alcalins et le chlore gazeux, tandis que les oxydants halogénés organiques particulièrement préférés sont l'acide trichloroisocyanurique et le Nylon-66 chloré. L'oxydant est utilisé de préférence en une quantité allant de 2 à 6 équivalents molaires de l'alkylpolyglucoside ou du composé polyoxyalkylène contenant des groupes hydroxy primaires, encore mieux en une quantité allant de 3 à 4 équivalents molaires de l'alkylpolyglucoside ou du composé polyoxyalkylène contenant des groupes hydroxy primaires.

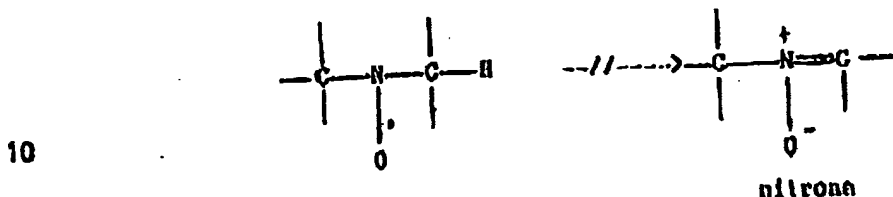
Bien qu'une base faible quelconque puisse être utilisée dans le procédé de la présente invention, on préfère les bicarbonates de métaux alcalins, en particulier le bicarbonate de sodium ou de potassium. On ajoute la base faible en une quantité suffisante pour ajuster le pH du mélange réactionnel entre 8,0 et 9,0, de préférence entre 8,5 et 9,0.

En ce qui concerne le catalyseur, le N-oxyde à empêchement stérique (également dénommé dans la littérature "oxyde d'imine à empêchement stérique") est utilisé en une quantité allant de 0,001 à 1 équivalent molaire de l'alkylpolyglucoside ou du composé polyoxyalkylène contenant des groupes hydroxy primaires. De préférence, le catalyseur est utilisé en une quantité allant de 0,01 à 0,10, encore mieux de 0,02 à 0,04 équivalent molaire de l'alkylpolyglucoside ou

2674528

- 14 -

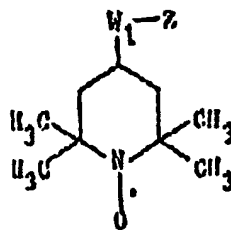
- du composé polyoxyalkylène contenant des groupes hydroxy primaires. Les catalyseurs courants sont ceux contenant des radicaux N-oxyde stables, dans lesquels des facteurs géométriques, chimiques ou stériques empêchent la formation d'une nitrona, comme représenté ci-dessous:



- La fonction N-oxyde peut faire partie d'un composé cyclique ou acyclique, d'un reste organique ou d'un composé polymère.
- 15 Parmi les composés contenant des radicaux N-oxyde stables, on peut citer les N-oxydes à empêchement stérique qui peuvent comporter un ou deux groupes contenant des N-oxydes, ou plus. Ces composés appartiennent, mais sans se limiter à celles-ci, aux catégories suivantes de N-oxydes:
- 20 1) N-oxydes cycliques contenant un radical N-oxyde, à savoir un N-oxyde de pipéridine 2,2,6,6-(cis et trans)-tétrasubstituée, par exemple le N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine; un N-oxyde de pyrrolidine 2,2,5,5-(cis et trans)-tétrasubstituée, par exemple le N-oxyde de
- 25 2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine; un N-oxyde de pyrrolidine 5,5-diméthyl-2,2-disubstituée; et un N-oxyde de pyrrolidine (cis, trans)-2,5-diméthyl-2,5-disubstituée. Comme autres N-oxydes cycliques contenant un radical N-oxyde, on peut citer: a) des composés N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine qui contiennent un autre substituant en
- 30 position 4, mais sans se limiter à celle-ci, par exemple le N-oxyde de 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, le N-oxyde de 4-phénoxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine; et des composés de formule

2674528

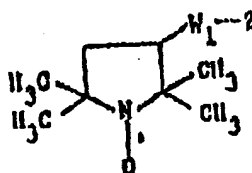
15



5

dans laquelle W_1 est O, N, S, P ou C, et Z est un groupe contenant C-, P-, S-, N- ou O-, ou W_1 et Z font ensemble partie d'un reste organique ou d'un polymère; et b) des N-oxydes de 2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine qui contiennent un autre substituant en position 3, mais sans se limiter à celle-ci, par exemple le N-oxyde de 3-carbamoyl-2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine et le N-oxyde de 3-cyano-2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine; et des composés de formule

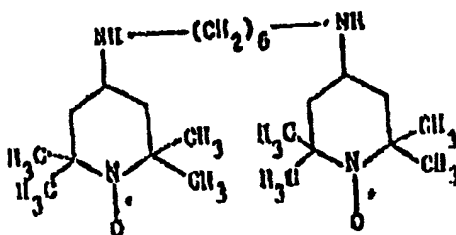
15



20

dans laquelle W_1 et Z sont tels que définis plus haut.
2) N-oxydes cycliques contenant deux radicaux N-oxyde, par exemple le bis-4,4'-(N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine)oxamide, le bis-3,3'-(N-oxyde de 2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine)oxamide; et des composés de formules

25

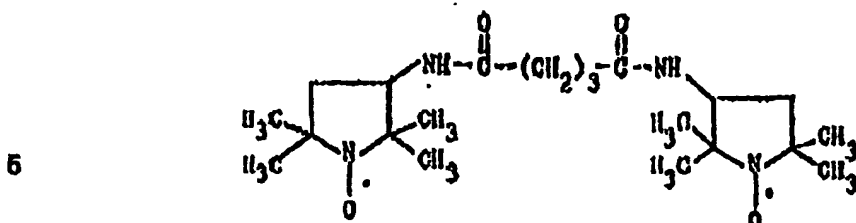


30

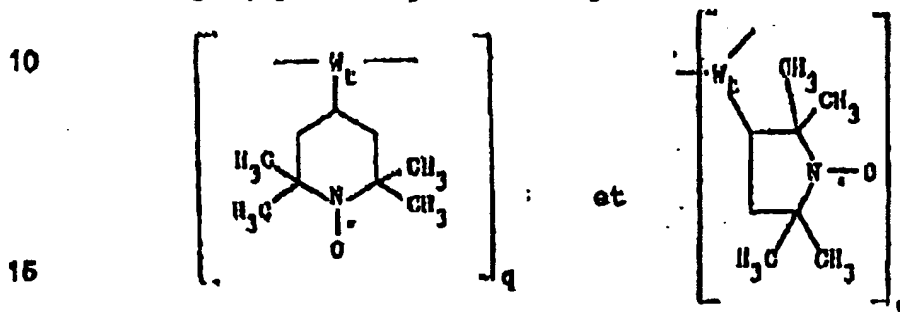
et

2674528

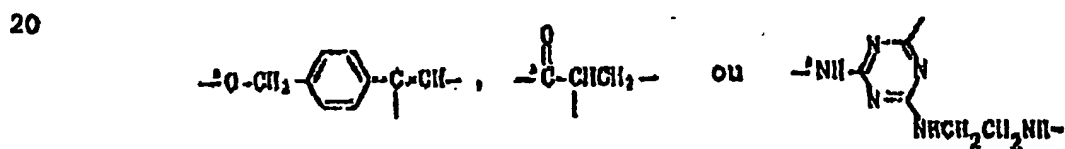
- 16 -



3) N-oxydes cycliques contenant plusieurs radicaux
N-oxyde, par exemple des composés de formules



dans lesquelles W_1 est un radical trivalent correspondant à l'une des formules



25 dans lesquelles l'atome marqué est lié au cycle azoté à 5 ou 6 chaînons;
q est un nombre entier allant de 5 à 5 000, de préférence de 10 à 2 000, encore mieux de 15 à 500.

4) N-oxydes acycliques de formule



35 dans laquelle chacun des radicaux $R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ et R_{11} est différent d'un atome d'hydrogène, à savoir un

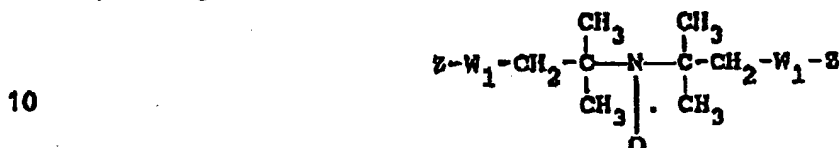
2674528

- 17 -

groupe alkyle, aryle, etc., par exemple le N-oxyde de di-tert-butylamine et le composé de formule



5) N-oxydes acycliques de formule



dans laquelle W_1 et Z sont tels que définis plus haut.

Il doit être entendu que bien que certains des fragments représentés par le groupe W_1-Z dans les composés ci-dessus soient instables dans le mélange réactionnel, la réaction n'est pas affectée négativement, car les fragments sont éloignés du centre catalytique et par conséquent ne le font pas intervenir. Dans le procédé de la présente invention, il est possible d'utiliser d'autres catalyseurs convenables, par exemple ceux indiqués dans "Free Nitroxyl Radicals" (Radicaux N-oxyde libres) par E.G. Rozantsev, Plenum Press, New York, Londres, (1970), "Organic Chemistry of Stable Free Radicals" (Chimie organique de radicaux libres stables) par A.R. Forrester et coll., Academic Press, Londres et New York (1968), "Spin Labeling in Pharmacology" (Marquage de spin en pharmacologie), J.L. Holtzman, Academic Press (1984) et Chemicals Review, vol. 78(1), p. 37-64 (1978). En outre, les molécules macrocycliques décrites dans US-A-4 442 250 et US-A-4 780 493 peuvent être oxydées en les dérivés N-oxyde correspondants et utilisées en tant que catalyseurs dans le procédé de la présente invention. De plus, il doit être entendu qu'un mélange de N-oxydes à empêchement stérique peut être utilisé en tant que catalyseur dans le procédé de la présente invention, et que de tels mélanges de catalyseurs sont considérés comme inclus dans le

15

20

25

30

35

2874528

- 18 -

cadre de la présente invention.

La préparation des carboxylates est effectuée à une température dans la plage de -10 à +50°C, de préférence entre -5 et +40°C, encore mieux entre 10 et 30°C.

5 En ce qui concerne les durées de la réaction, la vitesse d'addition de l'oxydant détermine la durée de la réaction. Ainsi, l'addition de l'oxydant se fait à une cadence telle que l'oxydant ne s'accumule pas dans le mélange réactionnel. En général, l'oxydant est ajouté pen-
10 dant une durée de 2 à 3 heures, à la suite de quoi on laisse réagir le mélange réactionnel pendant encore 30 à 60 minutes. En conséquence, la durée totale de la réaction est d'au moins 3 heures, de préférence comprise entre 3 et 4 heures.

15 Il doit être entendu que les carboxylates résultants peuvent avoir divers degrés de carboxylation, en fonction de la stoechiométrie de la réaction. Ainsi, le rapport (moles de produit de départ)/(moles de carboxylate) peut être ajusté à une valeur préétablie, en fonction de la quantité
20 d'oxydant utilisée, c'est-à-dire que le degré de carboxylation est fonction de la proportion de l'oxydant.

Les polyoxyalkylène-siloxanes, contenant des groupes hydroxy primaires, utilisés dans la préparation des carboxylates de formule IA sont disponibles dans le commerce auprès
25 de Gansse Polymers Corporation et de Petrarch System, tandis que les siloxanes correspondants, utilisés dans la préparation des carboxylates de formule IB, sont disponibles dans le commerce auprès de Union Carbide. En outre, les polyoxyalkylène-amines, contenant des groupes hydroxy pri-
30 maires, utilisées dans la préparation des carboxylates de formule IIA, sont disponibles dans le commerce auprès de BASF; les amines correspondantes, utilisées dans la préparation des carboxylates de formule IIB, sont disponibles dans le commerce auprès de Sandoz Chemical Corp.; et les amines
35 correspondantes, utilisées dans la préparation des carboxy-

2674528

- 19 -

lates de formule IIC, sont disponibles dans le commerce auprès de Akzo Chemicals. De façon analogue, les amines correspondantes, utilisées dans la préparation des carboxylates de formules IID, IIE et IIF, les alcools alkylpolyoxy-alkyléniques utilisés dans la préparation des carboxylates de formule III, les polymères séquencés polyoxyalkylène utilisés dans la préparation des carboxylates de formule IV, les alkylamidopolyoxyalkylènes utilisés dans la préparation des carboxylates de formule V, et les alkylpolyglucosides utilisés dans la préparation des carboxylates de formules VIA et VIB, soit sont connus et obtenus par des méthodes décrites dans la littérature, soit, s'ils ne sont pas connus, peuvent être obtenus par des méthodes analogues à celles décrites dans la littérature.

Bien qu'un grand nombre des carboxylates préparés par le procédé de la présente invention soient connus, les polyoxyalkylène-amines et alkylamide-polyoxyalkylène-carboxylates sont des composés nouveaux et, en tant que tels, représentent un autre aspect de la présente invention.

La présente invention est illustrée à l'aide des exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

Dans les exemples 1 à 8 ci-après, en tant qu'oxydant liquide utilisé dans le processus A, on utilise une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium 1,91 N ayant été fraîchement préparée, protégée contre la lumière au moyen d'un entourage avec une feuille d'aluminium, et ajustée à pH 8,6 par addition de bicarbonate de sodium (solution désignée ci-après par "solution A").

Le N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpiperidine, utilisé en tant que catalyseur, est dénommé ci-après "Tempo".

2674528

- 20 -

EXEMPLE 1

Préparation d'un polyoxyalkylène-siloxane-carboxylate de formule IA (R est le groupe propyle, R' est le groupe méthyle, m est 0, t est 4 et p est 27)

5 Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide)

Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 91,35 g de PS-556 (un polydiméthylsiloxane à terminaison carbinol, ayant une masse moléculaire de 1 000 et disponible dans le commerce auprès de Petrarch System, Bristol, Pa., USA), 12,5 g de bicarbonate de sodium et 1,14 g de Tempo (N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine). En l'espace de 3 heures, on ajoute par portions 385 ml de solution A au mélange réactionnel agité. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure, et on y ajoute du bisulfite de sodium pour obtenir un résultat négatif dans l'essai à l'iode d'amidon. Le mélange réactionnel est ensuite concentré par ultrafiltration, pour donner le carboxylate recherché, sous forme de sel de sodium.

15 Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)

Dans un becher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 1,14 g de Tempo. Sous agitation, on dissout 91,35 g de PS-556 dans la solution aqueuse et on ajuste à 8,6 le pH de la solution résultante, par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par portions au mélange agité, à intervalles de 30 minutes en l'espace de 3 heures, 156 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %) et, si nécessaire, on ajuste le pH à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium chaque fois que l'on ajoute une portion d'hypochlorite de calcium. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure et on y ajoute du bisulfite de sodium pour obtenir un résultat négatif dans l'essai à l'iode d'amidon. Le mélange réactionnel est ensuite concentré pour donner le carboxylate recherché, sous forme de sel de sodium.

2674528

- 21 -

EXEMPLE 2

Préparation d'un polyoxyalkylène-amine-carboxylate de formule IIA (la somme des indices m est environ 16, n est 2 et la somme des indices p est environ 12, calculé en négligeant la contribution de l'éthylènediamine)

Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide)

Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 103 g de Tetronio-304 (une polyoxyalkylène-amine à base d'éthylènediamine ayant une masse moléculaire de 1 650 et disponible dans le commerce auprès de I.C.I.), 12,5 g de bicarbonate de sodium et 1,56 g de Tempo. En l'espace de 3 heures, on ajoute par portions 525 ml de solution A au mélange réactionnel agité. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure, puis acidifié à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite le mélange réactionnel acide jusqu'au point de trouble, et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux.

Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)

Dans un becher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 1,56 g de Tempo. Sous agitation, on dissout 103 g de Tetronio-304 dans la solution aqueuse et on ajuste à 8,6 le pH de la solution résultante, par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par portions au mélange agité, à intervalles de 30 minutes en l'espace de 3 heures, 213 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %) et on ajuste si nécessaire le pH à 8,6, par addition de bicarbonate de sodium chaque fois que l'on ajoute une portion d'hypochlorite de calcium. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure, puis acidifié à un pH compris entre 2 et 3 à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite le mélange réactionnel acide jusqu'au point de trouble et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recher-

2674528

- 22 -

ché, sous forme d'un liquide huileux.

EXEMPLE 3

Préparation d'un polyoxyalkylène-amine-carboxylate de formule IIC (m est 0; la somme des indices p' est 13 et x a une

5 valeur moyenne comprise entre 10 et 12)

Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide)

Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 100 g d'Kthomeen C/25 (une polyoxyalkylène-amine à base d'aminos grasses ayant une masse moléculaire de
10 860 et disponible dans le commerce auprès de Akzo Chemicals Inc.), 12,5 g de bicarbonate de sodium et 1,45 g de Tempo. On ajoute par portions, en l'espace de 3 heures, 490 ml de solution A au mélange réactionnel agité. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure, puis
15 acidifié à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique. Le mélange réactionnel acide est ensuite chauffé jusqu'au point de trouble et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux.

20 Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)

Dans un becher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 1,45 g de Tempo. Sous agitation, on dissout 100 g d'Kthomeen C/25 dans la solution aqueuse et on ajuste le pH de la solution résultante à 8,6
25 par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par portions au mélange agité, à intervalles de 30 minutes on l'espace de 3 heures, 198 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %), et, si nécessaire, on ajuste le pH à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium chaque fois que l'on ajoute
30 une portion d'hypochlorite de calcium. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 1 heure, et acidifié à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique. Le mélange réactionnel acide est ensuite chauffé jusqu'au point de trouble et on sépare la phase supérieure
35 organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxy-

2674528

- 23 -

late recherché, sous forme d'un liquide huileux.

EXEMPLE 4

Préparation d'un polyoxyalkylène-amine-carboxylate de formule IIF (R_1 est le groupe méthyle; m est 0; la somme des indices p' est 13; x va de 12 à 14 et X^{\ominus} est l'ion chlorure).

5 Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide)

Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 100 g d'Ethoguard C/25 (une polyoxyalkylène-amine quaternaire à base de dialkylamines ayant une masse moléculaire de 925 et disponible dans le commerce auprès de Akzo Chemicals Inc.), 30 g de bicarbonate de sodium et 1,35 g de Tempo. On ajoute par portions, en l'espace de 3 heures, 455 ml de solution A au mélange réactionnel agité. Le mélange réactionnel résultant est agité pendant encore 15 1 heure et concentré par nanofiltration. On acidifie ensuite le mélange visqueux résultant à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique, pour obtenir le carboxylate recherché.

Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)

20 Dans un becher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 1,35 g de Tempo. Sous agitation, on dissout 100 g d'Ethoguard C/25 dans la solution aqueuse et on ajuste à 8,6 le pH de la solution résultante par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par portions 25 au mélange agité, à intervalles de 30 minutes en l'espace de 3 heures, 185 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %) et, si nécessaire, on ajuste le pH à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium, chaque fois que l'on ajoute une portion d'hypochlorite de calcium. Le mélange réactionnel 30 résultant est agité pendant encore 1 heure, puis concentré par nanofiltration. On acidifie ensuite le liquide visqueux résultant à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique, pour obtenir le carboxylate recherché.

2674528

- 24 -

EXEMPLE 5

Préparation d'un alkylpolyoxyalkylène-carboxylate de formule III (R_2 est le reste d'un mélange d'alcools à chaînes droites en $C_{10}-C_{14}$; m est 0 et p est 6)

- 5 Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide et d'un N-oxyde cyclique contenant deux radicaux N-oxyde, en tant que catalyseur)

a) Préparation du bis-4,4'-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine)-oxamide

- 10 Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à robinet, on introduit 300 ml d'éthanol, 300 ml de toluène, 150 g (1 mole) de 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et 73 g (0,5 mole) de d'oxalate de diéthyle. Le
- 15 mélange résultant est ensuite chauffé au reflux pendant 10 heures, puis refroidi jusqu'à la température ambiante. On recueille ensuite par filtration le solide blanc résultant, puis on le sèche sous vide, pour obtenir le composé recherché.

- 20 b) Préparation du bis-4,4'-(N-oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine)oxamide

Selon la modification d'un mode opératoire indiqué par M.G. Rosen et coll. dans *Synthetic Communications*, vol. 5 (6), p. 409-413 (1975), on soumet le composé préparé

25 en a) à une oxydation comme suit:

- Dans un ballon à trois tubulures surmonté d'un agitateur, on introduit 36,6 g (0,1 mole) du composé préparé en
- a) ci-dessus, 250 ml de méthanol, 100 ml d'acétonitrile, 14 g de bicarbonate de sodium et 3 g (0,015 mole) de tungstate de sodium dihydraté. Après refroidissement du mélange
- 30 résultant dans un bain de glace, on ajoute au mélange 250 ml de peroxyde d'hydrogène (solution à 30 %) et, après avoir retiré le bain de glace, on agite le mélange réactionnel pendant 3 jours à la température ambiante. On refroidit
- 35 ensuite à nouveau le mélange réactionnel dans un bain de

2674528

- 25 -

glace, on ajoute encore au mélange 250 ml de peroxyde d'hydrogène (solution à 30 %) et, après avoir retiré le bain de glace, on agite le mélange réactionnel pendant 5 jours à la température ambiante. On transfère ensuite le mélange réactionnel dans un becher contenant 600 g de glace pilée, à la suite de quoi on triture le mélange résultant et on le laisse revenir à la température ambiante. Après avoir été séparés par filtration, les cristaux résultants sont séchés pendant une nuit à 80°C, pour donner le composé recherché.

10 Préparation du carboxylate recherché

Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 127,5 g de Tergitol 24L-60N (un alcool alkyl-polyoxyalkylénique ayant une masse moléculaire de 510 et disponible dans le commerce auprès de Union Carbide), 750 ml d'eau, 31 g de bicarbonate de sodium et 20 g du composé préparé en b) ci-dessus. On ajoute par portions, en l'espace de 3 heures, 525 ml de solution A au mélange réactionnel agité. On agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant, puis on le filtre, pour récupérer le catalyseur qui peut être réutilisé sans réactivation. On acidifie ensuite à un pH compris entre 2 et 3 le filtrat résultant, à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite le mélange réactionnel acide jusqu'au point de trouble et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux.

25 Procédé B (utilisation d'un oxydant gazeux)

On munit un réacteur de 1 000 ml d'un agitateur placé au-dessus, d'un thermomètre, d'une électrode de pH et d'un dispositif de dispersion de chlore pour addition au-dessous de la surface. L'électrode de pH est reliée à un pH-mètre ACUMET pour le contrôle automatique du pH et l'ajustement de celui-ci à une valeur préétablie de 8,6, par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium à 50 %. On introduit dans le réacteur 600 ml d'eau distillée, 3,14 g de Tempo et 22 g de

2674528

- 26 -

- bicarbonate de sodium. Sous agitation, on dissout 255 g de Tergitol 241-60N dans la solution aqueuse et on ajuste le pH de la solution résultante à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium. On fait ensuite barboter pendant 3 heures dans le
- 5 mélange réactionnel agité un courant lent mais continu de chlore, tout en maintenant la température à 25°C. On fait ensuite cesser la circulation de chlore et on agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant. On
- 10 débranche ensuite le distributeur automatique ACUMET, tout en faisant barboter dans le mélange réactionnel un courant de chlore, pour abaisser le pH à 2. On chauffe ensuite le mélange réactionnel acide jusqu'à son point de trouble et on
- 15 sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux incolore à brun pâle.

EXEMPLE 6

Préparation d'un polymère séquencé polyoxyalkylène-carboxylate de formule IV ($p + p'$ est environ 8 et m est environ 22)

- 20 Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide et d'un N-oxyde cyclique contenant plusieurs radicaux N-oxyde, en tant que catalyseur)

a) Préparation du N-oxyde de polyvinylbenzyl-4-O-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

- 25 Dans un ballon à trois tubulures séché à la flamme, muni d'une entrée-sortie d'azote et d'un barreau d'agitation aimanté, on introduit 5 g de N-oxyde de 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et 200 ml de diméthylformamide anhydre. On ajoute par portions, et sous un courant d'azote,
- 30 2 g d'hydruure de sodium au mélange et on agite le mélange résultant pendant 45 minutes à la température ambiante. On y ajoute ensuite par portions 10 g de poly(chlorure de vinylbenzyle) et on agite le mélange résultant pendant 10 heures à la température ambiante. On verse ensuite le mélange réactionnel dans 1 litre d'eau glacée et on isole par filtration
- 35

2674528

- 27 -

le précipité rose résultant, puis on le sèche sous vide pendant une nuit, pour obtenir le composé recherché.

Préparation du carboxylate recherché

5 Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 120 g de Pluronic L-42 (un polymère séquencé polyoxyalkylène-polyoxyalkylène ayant une masse moléculaire de 1 630 et disponible dans le commerce auprès de BASF), 12,5 g de bicarbonate de sodium et 10 g du composé préparé en a) ci-dessus. On ajoute par portions, en l'espace de 10 3 heures, 310 ml de solution A au mélange réactionnel agité. On agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant, puis on le filtre, pour récupérer le catalyseur qui peut être réutilisé sans réactivation. On acidifie 15 ensuite le filtrat résultant à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite au point de trouble le mélange réactionnel acide et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux.

Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)

20 Dans un becher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 0,92 g de Tempo. Sous agitation, on dissout 120 g de Pluronic L-42 dans la solution aqueuse et on ajuste à 8,6 le pH de la solution résultante par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par 25 portions, à intervalles de 30 minutes, en l'espace de 3 heures, 125,33 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %) au mélange agité, et on ajuste le pH à 8,6, si nécessaire, par addition de bicarbonate de sodium, chaque fois que l'on ajoute une portion d'hypochlorite de calcium. On agite pendant 30 encore 1 heure le mélange réactionnel résultant, et on l'acidifie à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite jusqu'au point de trouble le mélange réactionnel acide et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le 35 carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux.

2674528

- 28 -

EXEMPLE 7

Préparation d'un alkylamidopolyoxyalkylène-carboxylate de formule V (R_3 est le reste d'un mélange d'alcools à chaînes droites en $C_{10}-C_{12}$; R_4 est un fragment

- 5 $-(C_2H_4O)_{p-1}-CH_2COO^{\ominus}Y^{\oplus}$; m est 0 et la somme des indices p est 7)

Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide)

- Dans un becher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 100 g d'Alkamidox C-5 (un alkylamidopolyoxy-
 10 alkylène ayant une masse moléculaire de 521 et disponible dans le commerce auprès de Alkaril Chemical), 12,5 g de bicarbonate de sodium et 2,4 g de Tempo. On ajoute par portions, en l'espace de 3 heures, 804 ml de solution A au mélange réactionnel agité. On agite pendant encore 1 heure
 15 le mélange réactionnel résultant et on l'acidifie à un pH compris entre 2 et 3, à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite jusqu'au point de trouble le mélange réactionnel acide et on sépare la phase supérieure organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recher-
 20 ché, sous forme d'un liquide huileux.

Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)

- Dans un becher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 2,4 g de Tempo. Sous agitation, on dissout dans la solution aqueuse 100 g
 25 d'Alkamidox C-5 et on ajuste le pH de la solution résultante à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par portions au mélange agité, à intervalles de 30 minutes en l'espace de 3 heures, 327 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %) et, si nécessaire, on ajuste le pH à 8,6 par addi-
 30 tion de bicarbonate de sodium chaque fois que l'on ajoute une portion d'hypochlorite de calcium. On agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant et on l'acidifie à un pH compris entre 2 et 3 à l'aide d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite jusqu'au point de trouble le
 35 mélange réactionnel acide et on sépare la phase supérieure

2674528

- 29 -

organique d'avec la phase aqueuse, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide huileux.

EXEMPLE 8

Préparation d'un alkylpolyglucoside-carboxylate de formule VIB (R_5 est un n-alkyle en C_{10} - C_{13} et z est 0,6)

Procédé A (utilisation d'un oxydant liquide)

Dans un bacher de 1 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 100 g de APG-625 (un alkylpolyglucoside ayant un masse moléculaire de 429 et disponible dans le commerce auprès de Henkel Corporation, sous forme d'une dispersion à 50 % dans de l'eau), 30 g de bicarbonate de sodium et 1,46 g de Tempo. On ajoute par portions, en l'espace de 3 heures, 490 ml de solution A au mélange réactionnel agité. On agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant, à la suite de quoi on le concentre par nanofiltration, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide visqueux.

Procédé B (utilisation d'un oxydant solide ou gazeux)

Dans un bacher de 2 000 ml surmonté d'un agitateur, on introduit 500 ml d'eau distillée et 1,46 g de Tempo. Sous agitation, on dissout 200 g de APG-625 dans la solution aqueuse et on ajuste à 8,6 le pH de la solution résultante par addition de bicarbonate de sodium. On ajoute par portions, à intervalles de 30 minutes, en l'espace de 3 heures, 200 g d'hypochlorite de calcium (à 67,2 %) au mélange agité et, si nécessaire, on ajuste le pH à 8,6 par addition de bicarbonate de sodium, chaque fois que l'on ajoute une portion d'hypochlorite de calcium. On agite pendant encore 1 heure le mélange réactionnel résultant, à la suite de quoi on le concentre par nanofiltration, pour obtenir le carboxylate recherché, sous forme d'un liquide visqueux.

2674528

- 30 -

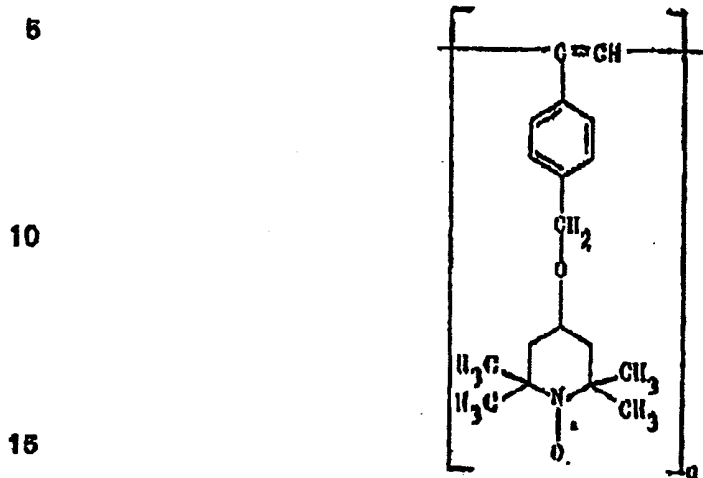
REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'un carboxylate
choisi parmi des carboxylates de polyoxyalkylène-siloxanes,
polyoxyalkylène-amines, alkylpolyoxyalkylènes, polymères
5 séquencés polyoxyalkylène, alkylamide-polyoxyalkylènes et
alkylpolyglucosides, comprenant la mise en réaction de
1 mole d'un composé contenant un groupe hydroxy primaire,
choisi parmi des polyoxyalkylène-siloxanes, polyoxyalkylène-
amines, alkylpolyoxyalkylènes, polymères séquencés polyoxy-
10 alkylène, alkylamide-polyoxyalkylènes et alkylpoly-
glucosides, avec au moins une quantité équimolaire d'un
oxydant halogéné organique ou minéral, en présence d'une
base faible et d'une quantité catalytique d'un N-oxyde à
empêchement stérique.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en
ce que l'oxydant est choisi parmi des hypochlorites de
métaux alcalins, des bromites de métaux alcalins, le chlore
gazeux, l'acide trichloroisocyanurique et le Nylon-66
chloré.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caracté-
risé en ce que l'oxydant est présent en une quantité allant
de 1 à 10 moles par rapport au composé contenant un groupe
hydroxy primaire.
- 25 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en
ce que la base faible est un bicarbonate de métal alcalin.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en
ce que le N-oxyde à empêchement stérique est choisi parmi
des N-oxydes cycliques contenant un radical N-oxyde, des
N-oxydes cycliques contenant deux radicaux N-oxyde, des
30 N-oxydes cycliques contenant plus de deux radicaux N-oxyde,
et des N-oxydes aocycliques.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en
ce que le N-oxyde cyclique est le N-oxyde de 2,2,6,6-tétra-
méthylpipéridine ou le bis-4,4'-(N-oxyde de 2,2,6,6-tétra-
35 méthylpipéridine)oxamide.

2674528

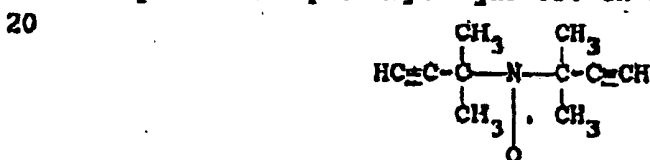
- 31 -

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le N-oxyde cyclique contenant plus de deux radicaux N-oxyde est un composé de formule



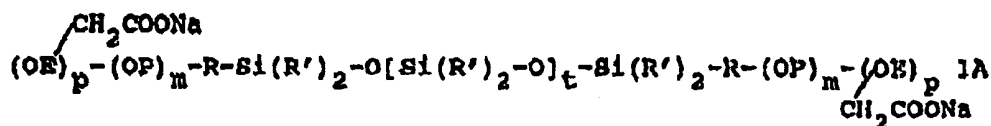
dans laquelle q est un nombre entier allant de 5 à 5 000.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le N-oxyde acyclique est un composé de formule



25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 5 à 8, caractérisé en ce que le N-oxyde à empêchement stérique est utilisé en une quantité allant de 0,001 à 1 équivalent molaire du composé contenant un groupe hydroxy primaire.

30 10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyoxyalkylène-siloxane-carboxylate est un composé de formule IA ou IB:

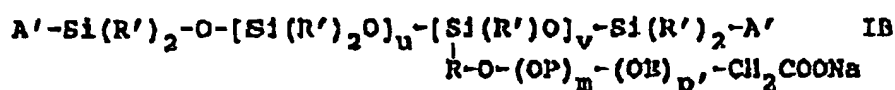


dans laquelle

2674528

- 32 -

- chaque radical R est indépendamment un groupe alkylène en C_1-C_{20} ,
 chaque radical R' est indépendamment un groupe alkyle en C_1-C_{20} , aryle ou benzyle;
 5 chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100;
 t est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 1 000; et
 10 chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 1 à 100.

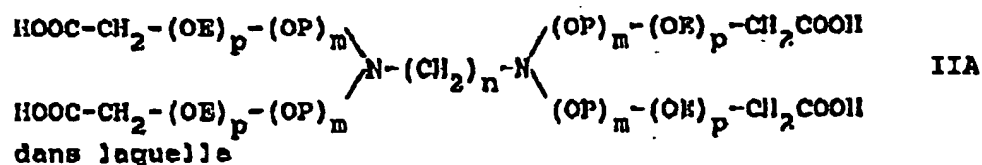


dans laquelle

- R est un groupe alkylène en C_1-C_{20} ;
 15 chaque radical R' est indépendamment un groupe alkyle en C_1-C_{20} , aryle ou benzyle;
 m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100.
 p' est un nombre entier allant de 1 à 200,
 20 chaque radical A' a indépendamment la même signification que R' défini plus haut ou est un groupe
 $-RO-(OP)_m-(OE)_p-CH_2COONa$
 dans lequel R, m et p' sont tels que définis plus haut;
 et la somme u + v est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 1 000;

- 25 formules IA et IB dans lesquelles
 chaque OE est le groupe $-C_2H_4O-$ et
 chaque OP est le groupe $-C_3H_6O-$.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyoxyalkylène-amine-carboxylate est un composé
 30 de formules IIA à IIF:



2674528

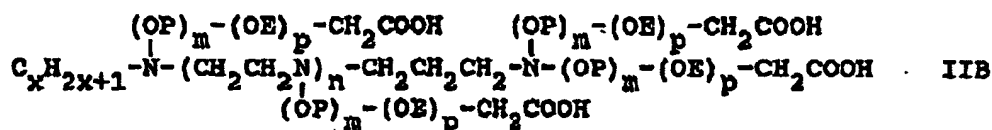
- 33 -

chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;

n est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;

et chaque indice p est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100;

5



dans laquelle

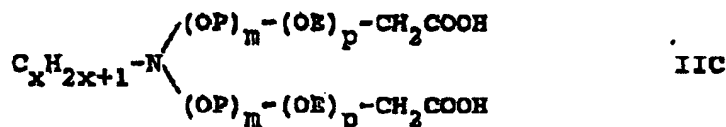
10 chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30;

n est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;

chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 30;

15

et x est un nombre entier allant de 5 à 24;

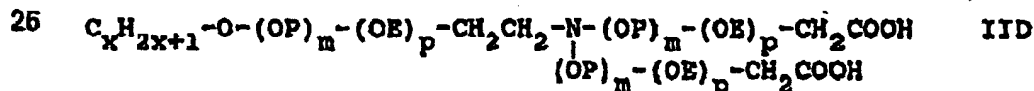


dans laquelle

20 chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;

chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 40;

et x est un nombre entier allant de 6 à 24;



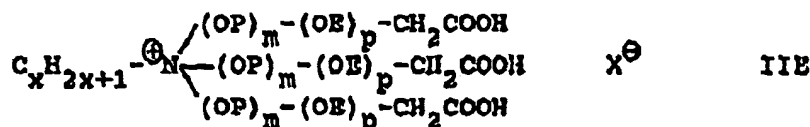
dans laquelle

chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 20;

30 chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 40;

et x est un nombre entier allant de 6 à 20;

35



2674528

- 34 -

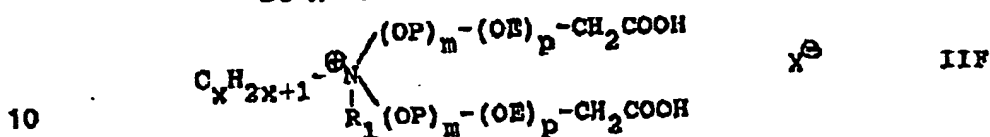
dans laquelle

chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 40;

chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 20;

x est un nombre entier allant de 6 à 20;

et X^{\ominus} est un anion;



dans laquelle

R_1 est le groupe méthyle, éthyle ou benzyle;

chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 40;

15 chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 20;

x est un nombre entier allant de 6 à 20;

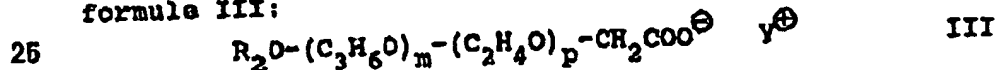
et X^{\ominus} est un anion;

formules IIA à IIF dans lesquelles

20 chaque OE est un groupe $-C_2H_4O-$ et

chaque OP est un groupe $-C_3H_6O-$.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alkylpolyoxyalkylène-carboxylate est un composé de formule III:



dans laquelle

R_2 est un groupe alkyle ou alcényle en C_4-C_{22} à chaîne droite ou ramifiée, ou un groupe alkylphényle en C_7-C_{22} , ou un mélange de ceux-ci;

30 m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;

p est un nombre entier allant de 1 à 50; et

Y^{\oplus} est un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère séquencé polyoxyalkylène-carboxylate est

35 un composé de formule IV

2674528

- 35 -

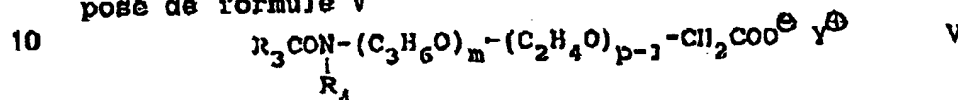
$y^{\oplus} \ominus \text{OOC-CH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{p-1}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{p'-1}-\text{CH}_2\text{COO}^{\ominus} y^{\oplus}$ IV
dans laquelle

la somme $p+p'$ est un nombre entier allant de 1 à 400;

m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 200;

et chaque y^{\oplus} est indépendamment un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alkylamide-polyoxyalkylène-carboxylate est un composé de formule V



dans laquelle

R_3 est un groupe alkyle ou alcényle en C_4 - C_{30} à chaîne droite ou ramifiée, ou un mélange de ceux-ci;

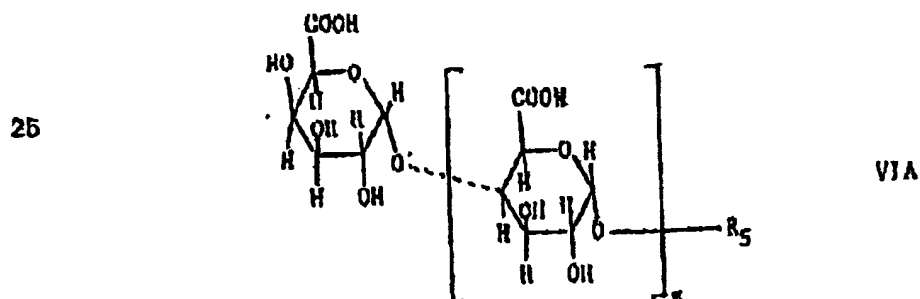
15 R_4 est H ou un fragment $-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p-\text{CH}_2\text{COO}^{\ominus} y^{\oplus}$

m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;

p est un nombre entier allant de 1 à 50; et

y^{\oplus} est un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alkylpolyglucoside-carboxylate est un composé de formule VIA ou VIR:



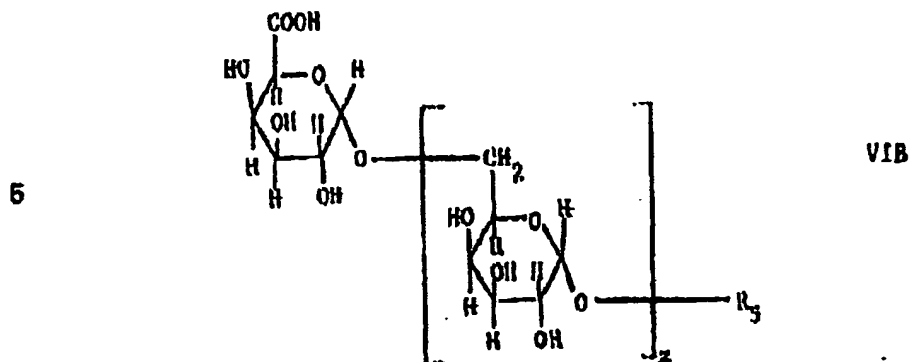
30 dans laquelle

R_5 est un groupe n-alkyle en C_1 - C_{25} ; et

z est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100.

2674528

- 36 -

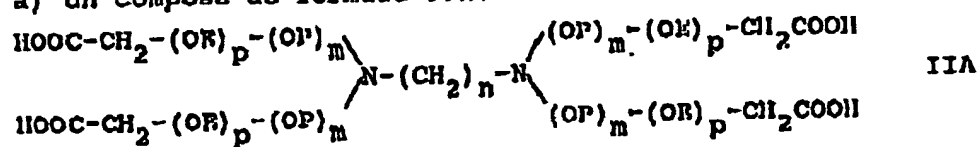


10 dans laquelle

R_5 est un groupe n-alkyle en C_1-C_{25} ; et
 z est un nombre de 0 à 100.

15 16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en réaction du composé contenant un groupe hydroxy primaire avec de 1 à 10 moles d'un hypochlorite de métal alcalin, en présence d'un bicarbonate de métal alcalin et de 0,001 à 1 mole d'un N-oxyde à empêchement stérique, à une température dans la plage allant de -10 à +50°C.

20 17. Polyoxoalkylène-amine-carboxylate, choisi parmi:
 a) un composé de formule IIA:



25 dans lequel

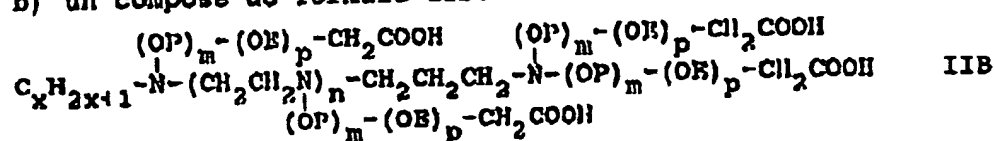
chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;

n est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;

et chaque indice p est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 100;

30

b) un composé de formule IIB:



35 dans lequel

2674528

- 37 -

chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30;

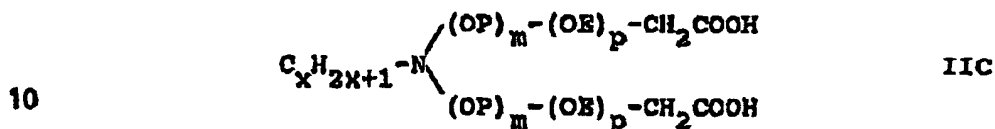
n est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;

chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 30;

5

et x est un nombre entier allant de 5 à 24;

c) un composé de formule IIC:



10

dans lequel

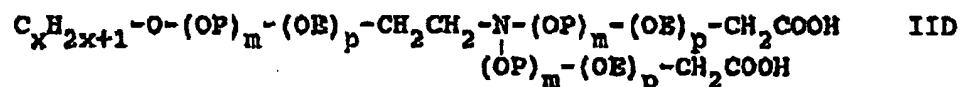
chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 10;

chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 40;

15

et x est un nombre entier allant de 6 à 24;

d) un composé de formule IID:



20

dans lequel

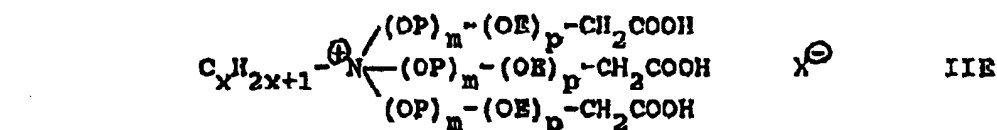
chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 20;

chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 40;

25

et x est un nombre entier allant de 6 à 20;

e) un composé de formule IIE:



30

dans lequel

chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 40;

chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant de 3 à 20;

35

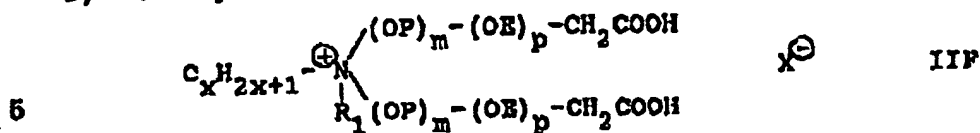
x est un nombre entier allant de 6 à 20;

2674528

- 38 -

et X^{\ominus} est un anion; et

f) un composé de formule IIF:



dans lequel

R_1 est le groupe méthyle, éthyle ou benzyle;
chaque indice m est indépendamment 0 ou un nombre entier
allant de 1 à 40;

10 chaque indice p est indépendamment un nombre entier allant
de 3 à 20;

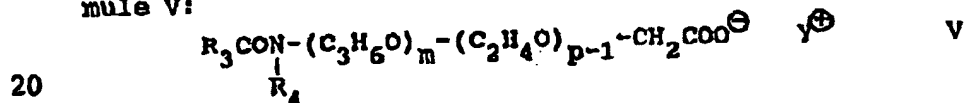
x est un nombre entier allant de 6 à 20;

et X^{\ominus} est un anion;

formules IIA à IIF dans lesquelles

15 chaque OE est un groupe $-C_2H_4O-$ et
chaque OP est un groupe $-C_3H_6O-$.

18. Alkylamide-polyoxyalkylène-carboxylate de for-
mule V:



dans laquelle

R_3 est un groupe alkyle ou alcényle en C_4-C_{30} à chaîne
droite ou ramifiée, ou un mélange de ceux-ci;

R_4 est H ou un fragment $-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_p-CH_2COO^{\ominus} Y^{\oplus}$

25 m est 0 ou un nombre entier allant de 1 à 50;

p est un nombre entier allant de 1 à 50; et

Y^{\oplus} est un atome d'hydrogène ou un cation de métal alcalin.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)